BESTIMMUNG DER MOLEKÜLSTRUKTUR VON $(CH_3)_3Ga{\cdot}N(CH_3)3$, $(CH_3)_3Ga{\cdot}P(CH_3)_3$ und $(CH_3)_3Ga{\cdot}O(CH_3)_2$ mit Hilfe der Elektronenbeugung an Gasen

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

dem Fachbereich Chemie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Dieter Käß
aus Besigheim

1978

BESTIMMUNG DER MOLEKÜLSTRUKTUR VON $(CH_3)_3Ga{\cdot}N(CH_3)3$, $(CH_3)_3Ga{\cdot}P(CH_3)_3$ und $(CH_3)_3Ga{\cdot}O(CH_3)_2$ mit Hilfe der Elektronenbeugung an Gasen

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

dem Fachbereich Chemie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Dieter Käß
aus Besigheim

1978

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 29. August 1978

Dekan: Prof. Dr. W. Zeil

1. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Oberhammer

2. Berichterstatter: Prof. Dr. W. Zeil

Herrn Prof. Dr. H. Oberhammer danke ich für die Themenstellung und zahlreiche wertvolle Diskussionen während der Durchführung der Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

1. Problemstellung 1
2. Einleitung 2
3. Herstellung der Proben 6
4. Elektronenbeugungsaufnahmen 8
5. Strukturbestimmung 16
6. Diskussion der Ergebnisse 35
7. Zusammenfassung 46
8. Verwendete Programme 47
9. Literatur 49

1. Problemstellung

Trimethylgallium bildet 1:1 Donor-Akzeptor Komplexe mit einer Reihe von Lewis-Basen wie Trimethylamin, Trimethylphosphin und Dimethyläther. Gegenüber einem konstanten Akzeptor-Molekül, in unserem Fall Trimethylgallium, nimmt die Donor-Stärke in der Reihe $N(CH_3)_3$ > $P(CH_3)_3$ > $O(CH_3)_2$ ab.[1)]

Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es, die Molekülstruktur von $(CH_3)_3Ga \cdot N(CH_3)_3$, $(CH_3)_3Ga \cdot P(CH_3)_3$ und $(CH_3)_3Ga \cdot O(CH_3)_2$ mit Hilfe der Elektronenbeugung an Gasen zu bestimmen. Dabei mußte vor allem beim $(CH_3)_3Ga \cdot O(CH_3)_2$ -Komplex mit einer teilweisen Dissoziation in seine Komponenten gerechnet werden.

Von besonderem Interesse sind die Donor-Akzeptor Abstände Ga-N, Ga-P und Ga-O. Aus der relativen Länge dieser Bindungen lassen sich möglicherweise Aussagen über die Stabilität der Komplexe machen. Ein weiterer interessanter Gesichtspunkt ist die Änderung der Geometrie von Donor und Akzeptor als Folge der Komplexbildung. Die Geometrieänderungen lassen sich durch Vergleich der Molekülstruktur der Komplexe mit den schon bekannten Strukturparametern von $Ga(CH_3)_3$ [2)] $N(CH_3)_3$ [3)], $P(CH_3)_3$ [4)] und $O(CH_3)_2$ [5)] feststellen.

Da entsprechende Untersuchungen von Komplexen mit B-N [6,7)], B-P [8,9)], B-As [10)], Al-N [11,12,13)], Al-P [14)], Al-O [15)], Ga-N [16,17)] und Ga-P [16)] Bindungen bereits vorliegen, kann auch der Einfluß der Akzeptor-Stärke auf die Molekülstruktur erörtert werden.

2. Einleitung

Der Komplex $(CH_3)_3Ga \cdot N(CH_3)_3$ ist sehr stabil, eine Dissoziation in seine Komponenten ist in der Gasphase erst bei Temperaturen oberhalb 110° C feststellbar [1].

Bei den Elektronenbeugungsaufnahmen kann unterhalb dieser Temperatur gearbeitet werden, da $(CH_3)_3Ga \cdot N(CH_3)_3$ schon bei 60° C den für ein Beugungsexperiment notwendigen Dampfdruck von ca. 10 Torr hat.

Anders dagegen muß beim schwächsten der drei Komplexe, $(CH_3)_3Ga \cdot O(CH_3)_2$, angenommen werden, daß er auch beim Beugungsexperiment teilweise dissoziiert vorliegt, denn auf Grund der thermodynamischen Daten (Tabelle 1) läßt sich abschätzen, daß bei 15° C und dem entsprechenden Dampfdruck von 17 Torr ca. 75% des Komplexes in seine Komponenten zerfallen sind.

Dies muß bei der Auswertung der Elektronenbeugungsaufnahmen berücksichtigt werden, d.h. die theoretische modifizierte Intensitätsfunktion muß entsprechend den beim Experiment vorliegenden Bedingungen berechnet werden.

Die bei der Elektronenbeugung an Gasen auftretende totale Streuintensität läßt sich in einen molekularen und einen atomaren Anteil zerlegen.

$$I_{tot}(s) = I_{at}(s) + I_{mol}(s) \qquad \left(s = \frac{4}{\lambda} \sin \frac{\delta}{2} \right)$$

Trägt nun ein Gemisch von verschiedenen Verbindungen zur Streuintensität bei, so müssen die Streuintensitäten der einzelnen Komponenten, entsprechend ihrem Anteil am gesamten Gemisch, gewichtet und aufsummiert werden.

In unserem Fall gehen wir davon aus, daß die zu untersuchende Verbindung im Molekülstrahl ein chemisches Gleichgewicht mit freien Donor- und Akzeptor-Molekülen bildet,

also $(1-a)$ Donor + $(1-a)$ Akzeptor $\rightleftharpoons$ a Komplex

mit $a \leq 1$.

Damit ergibt sich für die theoretische totale Streuintensität:

$$I_{tot}(s) = I^D_{at}(s)\cdot(1-a) + I^D_{mol}(s)\cdot(1-a) + I^A_{at}(s)\cdot(1-a) + I^A_{mol}(s)\cdot(1-a) + a\cdot I^K_{at}(s) + a\cdot I^K_{mol}(s)$$

$$= (1-a)\left\{I^D_{at}(s) + I^A_{at}(s)\right\} + a\cdot I^K_{at}(s) + (1-a)\left\{I^D_{mol}(s) + I^A_{mol}(s)\right\} + a\cdot I^K_{mol}(s)$$

Sei $f_i(s)$ die Streuamplitude des Atoms i und $S_i(s)$ der inelastische Streufaktor des Atoms i.

Nummeriert man die Atome des Donormoleküls mit $i=1\ldots n_1$,

die Atome des Akzeptormoleküls mit $i=n_1+1\ldots n$,

die Atome des Komplexes mit $i=1\ldots n$, wobei

$1 < n_1 < n$, so erhält man:

$$I_{tot}(s) = (1-a)\left\{\sum_{i=1}^{n_1}\left(f_i(s)^2 + \frac{S_i(s)}{s^4}\right) + \sum_{i=n_1+1}^{n}\left(f_i(s)^2 + \frac{S_i(s)}{s^4}\right)\right\} + a\left(\sum_{i=1}^{n}\left(f_i(s)^2 + \frac{S_i(s)}{s^4}\right)\right) + (1-a)\cdot\left\{I^D_{mol}(s) + I^A_{mol}(s)\right\} + a\cdot I^K_{mol}(s)$$

oder nach Umstellung der atomaren Anteile :

$$I_{tot}(s) = \sum_{i=1}^{n_1} \left(f_i(s)^2 + \frac{S_i(s)}{s^4} \right) + \sum_{i=n_1+1}^{n} \left(f_i(s)^2 + \frac{S_i(s)}{s^4} \right)$$

$$+ (1-a) \left\{ I^D_{mol}(s) + I^A_{mol}(s) \right\} + a \cdot I^K_{mol}(s)$$

also

$$I_{tot}(s) = \sum_{i=1}^{n} \left(f_i(s)^2 + \frac{S_i(s)}{s^4} \right) + (1-a) \left\{ I^D_{mol}(s) + I^A_{mol}(s) \right\} + a I^K_{mol}(s$$

$$= I^K_{at}(s) + (1-a) \left\{ I^D_{mol}(s) + I^A_{mol}(s) \right\} + a \cdot I^K_{mol}(s)$$

Für die modifizierte molekulare Streuintensität erhält man damit:

$$s \cdot M(s)^{theo} = s \cdot \frac{I_{tot}(s) - I^K_{at}(s)}{I^K_{at}(s)}$$

$$(1) \qquad s \cdot M(s)^{theo} = s \cdot \frac{a \cdot I^K_{mol}(s) + (1-a) \left\{ I^D_{mol}(s) + I^A_{mol}(s) \right\}}{I^K_{at}(s)}$$

$s \cdot M(s)^{theo}$ ist eine Funktion der geometrischen Parameter r_{ij}, der Schwingungsamplituden l_{ij} und des Komplexanteils a.
Das bisher verwendete Programm zur Auswertung von Elektronenbeugungsaufnahmen (Programm ELB) wurde so modifiziert, daß neben den geometrischen Parametern und Schwingungsamplituden auch der Anteil a als unabhängiger Parameter angepaßt werden kann.
In der Jacobi-Matrix erhält man somit eine zusätzliche Spalte mit den Elementen

$$c_{ij} = s_i \frac{\partial M^{theo}(s_i)}{\partial a} \qquad (j \text{ fest})$$

$$c_{ij} = s_i \cdot \frac{I^K_{mol}(s_i)}{I^K_{at}(s_i)} - s_i \cdot \frac{I^D_{mol}(s_i)}{I^K_{at}(s_i)} - s_i \cdot \frac{I^A_{mol}(s_i)}{I^K_{at}(s_i)}$$

Die molekularen Anteile der Streuintensitäten der Dissoziationsprodukte, $I^{D}_{mol}(s)$ und $I^{A}_{mol}(s)$ können aus den bekannten Strukturdaten [2,3,4,5] der freien Donor- bzw Akzeptor-Moleküle berechnet werden.

3. Herstellung der Proben

Trimethylgallium reagiert bei Zimmertemperatur mit den entsprechenden Donor-Verbindungen $N(CH_3)_3$, $P(CH_3)_3$ bzw. $O(CH_3)_2$ und bildet 1:1 Komplexe [1,18].

Über die Ausgangsstoffe und die Komplexe liegen die in Tabelle 1 zusammengefaßten thermodynamischen Daten [1] vor.

Tab. 1

	Schmelzpunkt [°C]	Siedepkt. bei 760 Torr [°C]	Dissoz. bei 100°C [%]	K_p bei 100°C [atm]	$-\Delta H$ [kcal/Mol]
$Ga(CH_3)_3$	-15,7	55,6			
$N(CH_3)_3$	-117,2	2,9			
$P(CH_3)_3$	-85,3	37,8			
$O(CH_3)_2$	-138,5	-23,0			
Me_3GaNMe_3	96,2	164,0	0	sehr klein	-
Me_3GaPMe_3	56,6	173,0	10	0,03 (bei 130°C)	18
Me_3GaOMe_2	-	100,0	70	1,07	9,6

Die relative Donor-Stärke nimmt in der Reihe $N(CH_3)_3 > P(CH_3)_3 > O(CH_3)_2 > As(CH_3)_3$ ab. Die relative Akzeptorstärke von Trimethylgallium läßt sich in die Reihe $(CH_3)_3Al > (CH_3)_3Ga > (CH_3)_3B > (CH_3)_3In$ einordnen [1].

Die Ausgangsstoffe zur Präparation der Komplexe wurden kommerziell bezogen. Trimethylgallium von Pfaltz und Bauer, Stamford (USA), Trimethylamin und Dimethyläther von der

Fluka AG, Buchs SG-Schweiz und Trimethylphosphin von Strem Chemicals.

Alle drei Komplexe wurden, entsprechend der in der Literatur [1,18] angegebenen Vorschrift, durch direktes Zusammenfügen der Komponenten dargestellt. Da Trimethylgallium leicht mit Sauerstoff reagiert und sowohl Komplexe, als auch Ausgangssubstanzen feuchtigkeitsempfindlich sind, mußte in einem Vakuum von ca. 10^{-3} Torr gearbeitet werden. Trimethylgallium wurde in einen Meßkolben einer Vakuumapparatur eingeleitet, bis sich ein Dampfdruck von ca. 50 Torr einstellte, danach mit flüssigem Stickstoff im Reaktionsgefäß auskondensiert. Anschließend wurde die entsprechende Menge an Donor-Substanz (Verhältnis 1:1) in den Meßkolben eingeleitet und ebenfalls im Reaktionsgefäß kondensiert. Beim langsamen Erwärmen auf Zimmertemperatur trat Komplexbildung auf. Bei $(CH_3)_3Ga\cdot N(CH_3)_3$ und $(CH_3)_3Ga\cdot P(CH_3)_3$ bildeten sich weiße, zum Teil nadelförmige Kristalle, bei $(CH_3)_3Ga\cdot O(CH_3)_2$ eine farblose Flüssigkeit.

Ein eventuell vorhandener Überschuß an Donor- bzw. Akzeptor-Substanz wurde bei Probentemperaturen zwischen $-20^{\circ}C$ und $0^{\circ}C$ abgesaugt.

Das Absaugen wurde unmittelbar vor den Aufnahmen an der Elektronenbeugungsapparatur wiederholt.

4. Elektronenbeugungsaufnahmen

Die Elektronenbeugungsaufnahmen wurden mit dem Gasdiffraktographen KD-G2 [19] der Firma Balzers AG bei einer Beschleunigungsspannung von ca. 60 kV und zwei Kameraabständen von 250 mm und 500 mm durchgeführt.
Die Gaseinlaßdüse hatte eine Bohrung von 0,3 mm Durchmesser, Düse und Zuleitung wurden bei einigen Aufnahmen geheizt.
Um den Streuuntergrund bei den 250 mm-Aufnahmen besser bestimmen zu können, wurde mit Leeraufnahmen die Reststreuintensität bestimmt.
Die Wellenlänge der gestreuten Elektronen wurde durch eine Eichbeugung an ZnO bestimmt [20].
Nähere Einzelheiten der Aufnahmebedingungen und die berechneten Wellenlängen (Programm INTSEC) sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Die Auswertung der Beugungsaufnahmen erfolgte nach den in der Literatur [21,22,23,24] beschriebenen Methoden. Hier seien nur die wichtigsten Schritte kurz zusammengefaßt.
Die Streuintensitäten der Leeraufnahmen wurden auf die entsprechenden Belichtungszeiten korrigiert und von den Intensitäten der 250 mm -Gasaufnahmen abgezogen. Aus den Photometerdaten und der Öffnungsfunktion des verwendeten Sektors wurden die totalen Streuintensitäten $I_{tot}^{exp}(s)$ in Schritten von $\Delta s = 0{,}2\ A^{-1}$ berechnet und ein vorläufiger Streuuntergrund $I_{Unt}^{exp}(s)$ graphisch bestimmt (Programm INTSEC). Anschließend wurde $I_{Unt}^{exp}(s)$ in mehreren Schrit-

Tab. 2 Experimentelle Aufnahmebedingungen

	Plattenbezeichnung	Kameraabstand [mm]	Düsentemperatur [°C]	Probentemperatur [°C]	Druck im Tubus vor der Aufnahme [10^{-6} Torr]	Druck im Tubus während der Aufnahme [10^{-6} Torr]	Belichtungszeit [sec]
$(CH_3)_3Ga \cdot N(CH_3)_3$	GN2	500	60	21	5	20	45
	GN9	500	30	46	1	20	60
	GN19	250	50	56	10	50	180
	GN21	250	50	56	10	50	90
$(CH_3)_3Ga \cdot P(CH_3)_3$	GP2	500	40	35	10	40	90
	GP4	500	40	43	10	50	45
	GP11	250	40	54	10	20	150
	GP12	250	40	54	10	20	150
$(CH_3)_3Ga \cdot O(CH_3)_2$	Ga06	500	15	10	1	10	20
	Ga08	500	15	10	1	10	60
	Ga010	500	15	10	1	10	45
	Ga04	250	15	10	1	10	120
	G09	250	15	10	1	10	150
	G010	250	15	10	1	10	180

Torr = 101,325/760 kPa

Tab. 2 Experimentelle Aufnahmebedingungen (Fortsetzung)

	Plattenbezeichnung	Kameraabstand [mm]	Wellenlänge [Å]	Standardabweichung	Druck im Tubus [10^{-6} Torr]	Belichtungszeit [sec]
$(CH_3)_3Ga \cdot N(CH_3)_3$	GN11(ZnO)	500	0,049339(16)	0,0003	1	10
	GN24(ZnO)	250	0,049261(13)	0,0003	10	20
$(CH_3)_3Ga \cdot P(CH_3)_3$	GP1(ZnO)	500	0,049247(10)	0,0002	10	13
	GP0(ZnO)	250	0,049350(9)	0,0002	10	30
$(CH_3)_3Ga \cdot O(CH_3)_2$	Ga011(ZnO)	500	0,049199(5)	0,0001	1	5
	Ga05(ZnO)	250	0,049242(10)	0,0002	1	9
	G07(ZnO)	250	0,049336(9)	0,0002	1	40

Å = 100 pm, Torr = 101,325/760 kPa

ten rechnerisch verbessert (Programm RADIAL). Zur Untergrundverbesserung wurde bei $(CH_3)_3Ga\cdot N(CH_3)_3$ der Bereich $0 \leq r \leq 0{,}9$ Å und $r \geq 6{,}0$ Å der theoretischen Radialverteilungsfunktion herangezogen, bei $(CH_3)_3Ga\cdot P(CH_3)_3$ der Bereich $0 \leq r \leq 0{,}9$ Å und $r \geq 7{,}0$ Å, bei $(CH_3)_3Ga\cdot O(CH_3)_2$ der Bereich $0 \leq r \leq 0{,}9$ Å und $r \geq 6{,}0$ Å.

Wegen des begrenzten Streuwinkelbereichs wurde bei der Fouriertransformation zur Berechnung der experimentellen Radialverteilungsfunktion $RVF^{exp}(r)$ (Schrittweite $\Delta r = 0{,}04$ Å) im Bereich $0 \leq s \leq s_{min}$ die theoretische modifizierte molekulare Intensitätsfunktion verwendet. Somit ist die experimentelle Radialverteilungsfunktion

$$RVF^{exp}(r) = \int_0^{s_{min}} s\cdot M^{theo}(s)\, e^{-\gamma^2 s^2} \sin(s\cdot r)\, ds \; + \int_{s_{min}}^{s_{max}} s\cdot M^{exp}(s)\, e^{-\gamma^2 s^2} \sin(s\cdot r)\, ds$$

mit

$$s\cdot M^{exp}(s) = s\cdot \frac{I_{tot}^{exp}(s) - I_{Unt}^{exp}(s)}{I_{Unt}^{exp}(s)} \qquad \text{und}$$

$$s\cdot M^{theo}(s) = s\cdot \frac{\sum_{i=j} f_i(s) f_j(s) \cos(\eta_i - \eta_j)\, e^{-\frac{l_{ij}^2 s^2}{2}} \cdot \frac{\sin sr_{ij}}{sr_{ij}}}{\sum_i \left(f_i(s)^2 + \frac{S_i(s)}{s^4} \right)} \qquad (2)$$

Bezeichnungsweise

$f_i(s)$	: Streuamplitude für Atom i [25]
$\eta_i(s)$	: Streuphase für Atom i [25]
r_{ij}	: r_a -Abstand zwischen Atom i und j
l_{ij}	: Wurzel aus der mittleren quadratischen Schwingungsamplitude des Abstands r_{ij}.
$S_i(s)$	: inelastischer Streufaktor für Atom i [26].
$\exp(-\gamma^2 s^2)$	: künstlicher Dämpfungsfaktor mit $\gamma = 2{,}3026/s_{max}^2$

Im Falle des $(CH_3)_3Ga\cdot P(CH_3)_3$ und $(CH_3)_3Ga\cdot O(CH_3)_2$ - Komplexes wurde, wegen der möglichen Dissoziation der Komplexe in freie Donor- und Akzeptor-Moleküle, statt Gleichung (2) die theoretische modifizierte molekulare Intensitätsfunktion gemäß Gleichung (1) verwendet (Programm KOMPLEX).

Während der Untergrundverbesserung wurden gleichzeitig die Molekülmodelle durch Vergleich von experimenteller und theoretischer Radialverteilungsfunktion verbessert. Dabei war bei den Komplexen $(CH_3)_3Ga\cdot P(CH_3)_3$ und $(CH_3)_3Ga\cdot O(CH_3)_2$ nur dann eine bessere Anpassung der Funktion $RVF^{theo}(r)$ an $RVF^{exp}(r)$ zu erreichen, wenn man mit einer teilweisen Dissoziation der Komplexe rechnete. Endgültiger Untergrund und totale Intensitätsfunktion für jeweils einen Plattensatz sind in den Abbildungen 1,2 und 3 dargestellt.

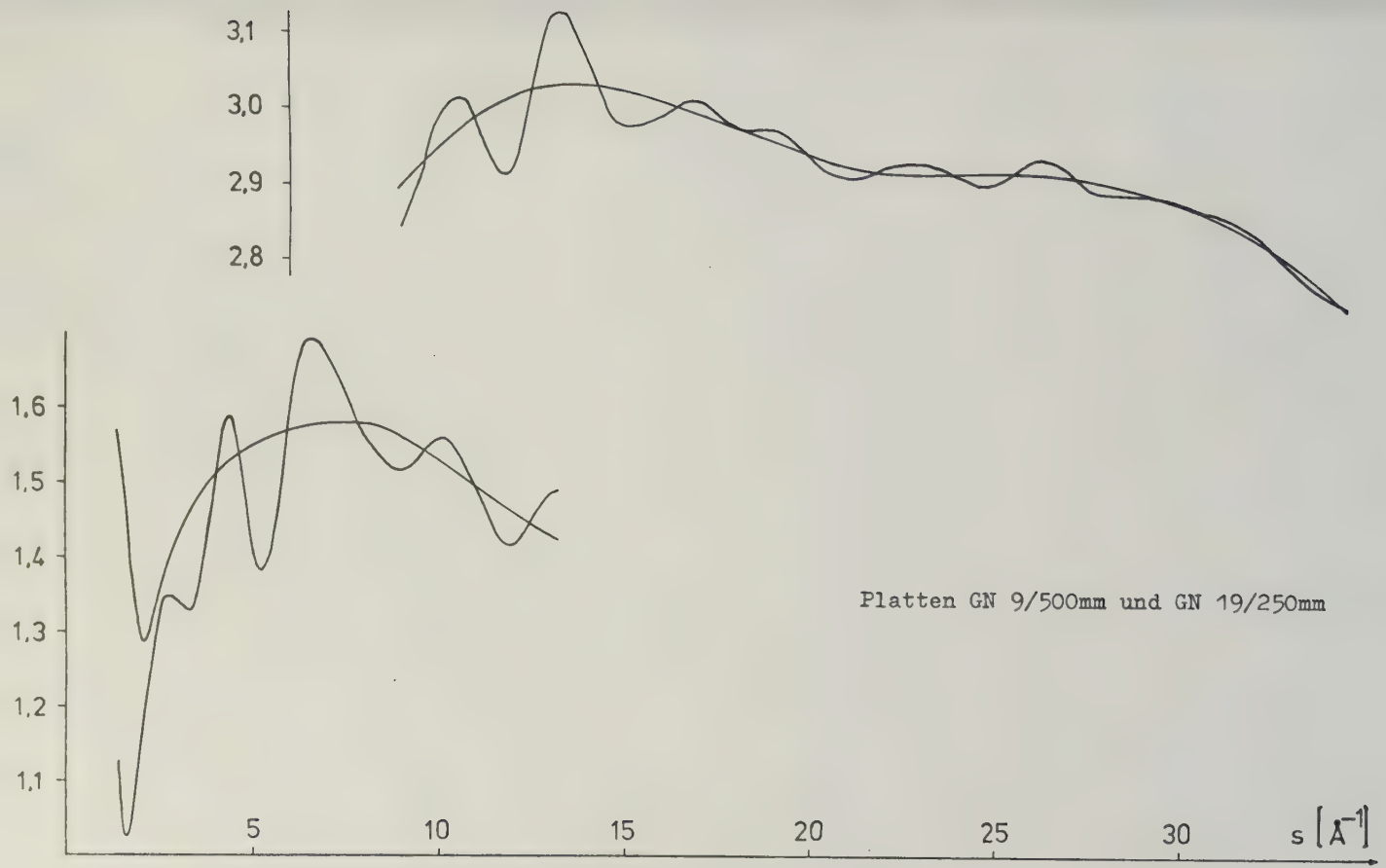


Abb. 1 Totale Streuintensität $I_{tot}^{exp}(s)$ mit Untergrund $I_{Unt}^{exp}(s)$.

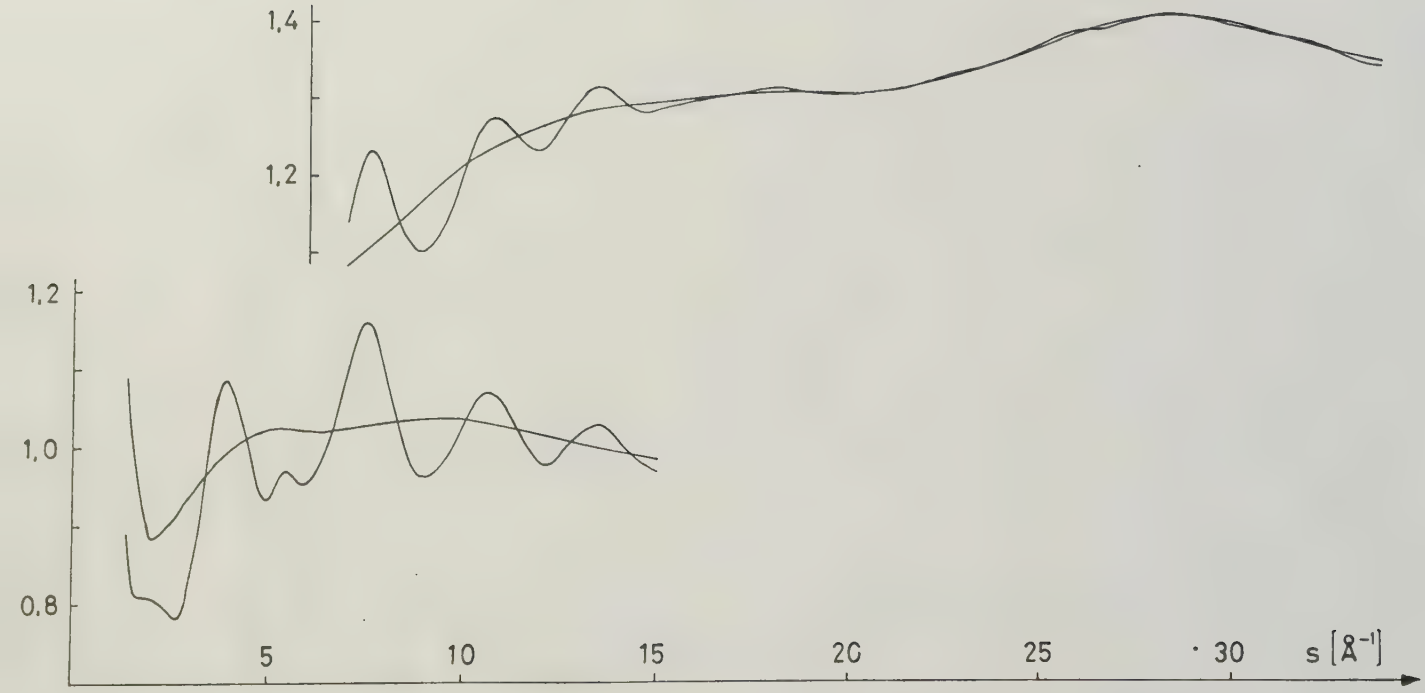


Abb. 2 Totale Streuintensität $I^{exp}_{tot}(s)$ mit Untergrund $I^{exp}_{Unt}(s)$.
Platten GP 2/500mm und GP 11/250mm.

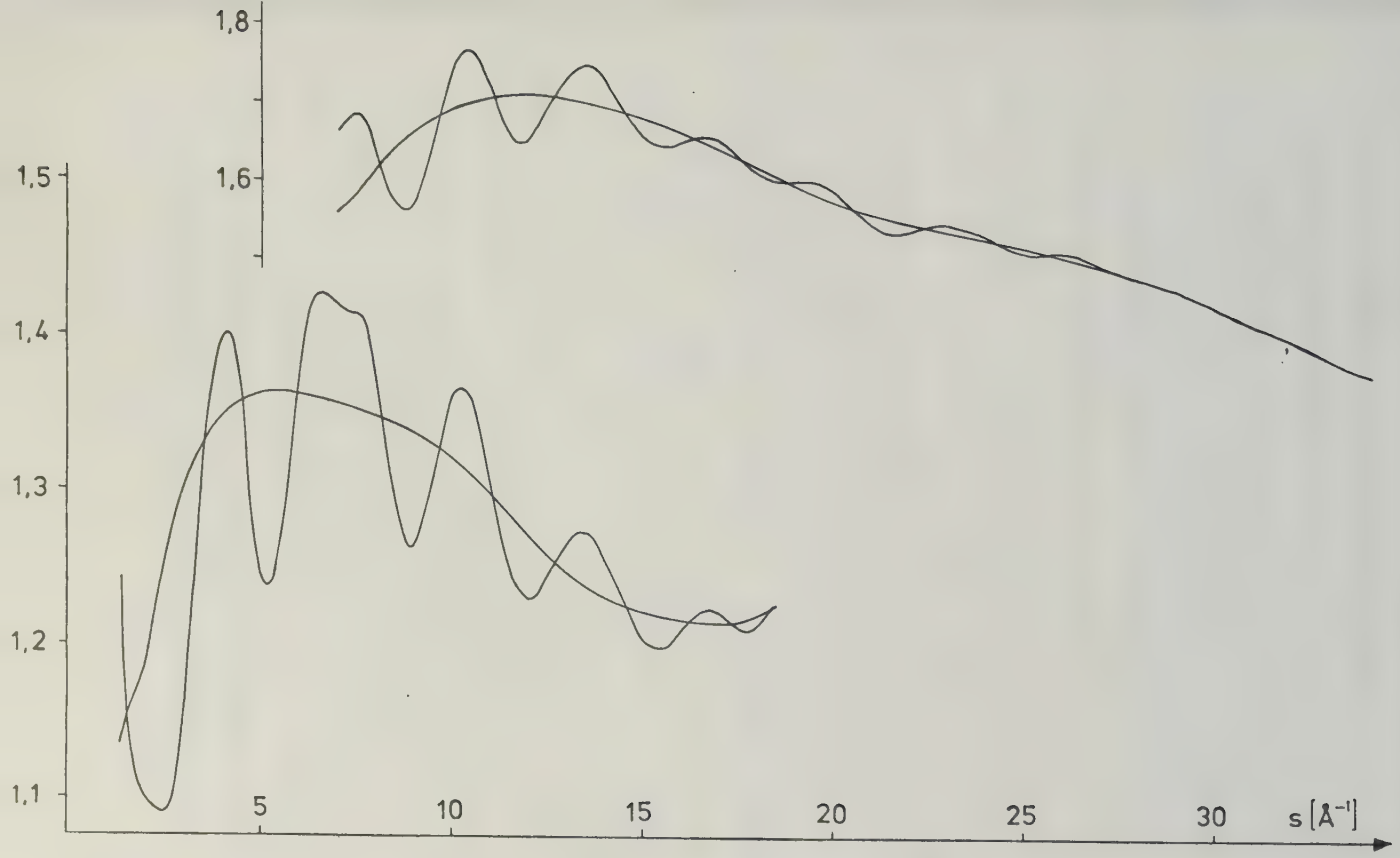


Abb. 3 Totale Streuintensität $I_{tot}^{exp}(s)$ mit Untergrund $I_{Unt}^{exp}(s)$.
Platten GaO 6/500mm und GO 10/250mm.

5. Strukturbestimmung

Mit den durch Analyse der Radialverteilungsfunktion gewonnenen Ausgangswerten für geometrische Parameter, Komplexanteil a und Streuuntergrund konnte eine Verfeinerung der Strukturen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate [27] (MkF-Methode) begonnen werden. Bezüglich der geometrischen Struktur der Komplexe wurde dabei von folgenden Voraussetzungen ausgegangen:

a) Für die CH_3 - Gruppen, sowie für das $(CH_3)_3Ga$ - $N(CH_3)_3$, $(CH_3)_3Ga{\cdot}P(CH_3)_3$ und $(CH_3)_3Ga{\cdot}O$ - Gerüst wurde C_{3v}-Symmetrie angenommen.
Die C-Atome des $(CH_3)_3Ga$ - Gerüsts stehen auf Lücke zu denen des $N(CH_3)_3$ - bzw. $P(CH_3)_3$ - Gerüsts. Diese Annahme ist gerechtfertigt auf Grund von Elektronenbeugungsergebnissen der entsprechenden Trimethylaluminium Komplexe [11,14] und der Struktur von $(CH_3)_3N{\cdot}BF_3$ [6] und $(CH_3)_3N{\cdot}BCl_3$ [6]. Auch CNDO/2-Rechnungen für verschiedene Aluminium-Stickstoff-Komplexe stimmen mit einer auf Lücke stehenden Konfiguration überein [28].

b) Bei allen Komplexen werden alle C-H Abstände als gleich groß zusammengefaßt.

c) Beim Trimethylgallium-Trimethylphosphin- und beim Trimethylgallium-Trimethylamin-Komplex wird zur Beschreibung der Drehung der Methylgruppen um die Ga-C bzw. N-C und P-C Achsen ein Parameter α bzw. β eingeführt. $\alpha = 0^\circ$, falls die Wasserstoffatome auf Lücke zu den vom Donor- bzw. Akzeptor-Atom aus-

gehenden Bindungen stehen.

d) Für den gesamten $(CH_3)_3Ga\cdot O(CH_3)_2$ - Komplex wird C_s- Symmetrie angenommen, wobei die OC_2 Ebene des Äthers senkrecht auf der Symmetrie-Ebene steht [29]. Die Methylgruppen am Gallium-Atom stehen auf Lücke zu den von Gallium ausgehenden Bindungen. Die Methylgruppen am Sauerstoff stehen so, daß sich eine C-H Bindung anti gegenüber der Ga-O Bindung stellt.

e) Da sich bei der Strukturverfeinerung nach der MkF-Methode nicht alle Schwingungsamplituden gleichzeitig variieren lassen, werden einige Amplituden auf angenommenen Werten festgehalten.

f) Für den $(CH_3)_3Ga\cdot N(CH_3)_3$ - Komplex wird angenommen, daß er im Molekülstrahl nicht dissoziiert, das chemische Gleichgewicht liegt also zu 100% auf Seiten des Komplexes.
Diese Annahme ist durch die vorläufige Analyse der Radialverteilungsfunktion gerechtfertigt.

g) Für den $(CH_3)_3Ga\cdot P(CH_3)_3$ - und $(CH_3)_3Ga\cdot O(CH_3)_2$ - Komplex wird angenommen, daß er im Molekülstrahl teilweise dissoziiert vorliegt. Diese Annahme folgt aus der Analyse der Radialverteilungsfunktionen und den thermodynamischen Daten (vergl. Tabelle 1).

h) Senkrechte Schwingungsamplituden ("shrinkage effect") werden nicht berücksichtigt.

Mit diesen Annahmen genügen beim $(CH_3)_3Ga\cdot N(CH_3)_3$- und $(CH_3)_3Ga\cdot P(CH_3)_3$ - Komplex die vier Abstände r(Ga-C), r(Ga-Donor), r(Donor-C), r(C-H) und sechs

Winkel ($\measuredangle$ C-Ga-C, $\measuredangle$ C-Donor-C, $\measuredangle$ Ga-C-H, $\measuredangle$ Donor-C-H, α , β) zur vollständigen Beschreibung der Struktur.

Die geometrische Struktur des $(CH_3)_3Ga\cdot O(CH_3)_2$-Komplexes ist durch insgesamt neun unabhängige Parameter, nämlich r(C-H), r(O-C), r(Ga-C), r(Ga-O), $\measuredangle$ Ga-C-H, $\measuredangle$ C-Ga-C, $\measuredangle$ C-O-C, $\measuredangle$ H-C-H und den Knickwinkel τ bestimmt. τ beschreibt den Winkel zwischen der Ga-O Bindungsachse und der OC_2 - Ebene.

Bei den Anpassungsrechnungen wurden die geometrischen Parameter, Schwingungsamplituden und der Komplexanteil a so variiert, daß die Summe

$$R = \left[\sum_i w_i \left(s_i \cdot \overline{M_i^{exp}} \, f_{250} - s_i \cdot M_i^{theo} \right)^2 \right]_{250} + \left[\sum_i w_i \left(s_i \cdot \overline{M_i^{exp}} \, f_{500} - s_i \cdot M_i^{theo} \right)^2 \right]_{500} \tag{3}$$

ein Minimum annimmt.

f_{250} und f_{500} sind dabei die Skalenfaktoren für die beiden Kameraabstände.

$$f_{500} = \left[\frac{\sum_i s_i \cdot M_i^{theo}}{\sum_i s_i \cdot M_i^{exp}} \right]_{500} \quad , \quad f_{250} = \left[\frac{\sum_i s_i \cdot M_i^{theo}}{\sum_i s_i \cdot M_i^{exp}} \right]_{250}$$

Die beiden experimentellen modifizierten molekularen Intensitätsfunktionen $s\cdot\overline{M^{exp}}(s)$ in Gleichung (3) wurden durch Mittelung der $s\cdot M^{exp}(s)$ - Funktionen der einzelnen Platten, für jeweils einen Kameraabstand berechnet.

$$(4) \qquad s_i \cdot \overline{M_i^{exp}} = s_i \frac{\sum_k g_k M_i^k}{\sum_k g_k}$$

(k = Anzahl der Platten)

Als Gewichte g_k wurden die inversen Wurzeln der Summen

$$(5) \qquad \sigma_k = \sum_i w_i \left(f \cdot s_i \cdot M_i^{k\,exp} - s_i \cdot M_i^{theo} \right)^2$$

verwendet, d.h. $g_k = \frac{1}{\sqrt{\sigma_k}}$

f ist der Skalenfaktor für eine einzelne Platte:

$$f = \frac{\sum_i s_i M_i^{theo}}{\sum_i s_i M_i^{exp}}$$

Die diagonale Gewichtsmatrix $\{w_i\}$ hatte folgende Elemente:

$$w_i(s) = \begin{cases} \exp(-a(s_1 - s_i) & \text{für } s_{min} \leq s_i \leq s_1 \\ 1 & \text{für } s_1 \leq s_i \leq s_2 \\ \exp(-b(s_i - s_2) & \text{für } s_2 \leq s_i \leq s_{max} \end{cases}$$

Die Konstanten a und b wurden aus den Bedingungen $w(s_{min}) = 0{,}25$ und $w(s_{max}) = 0{,}1$ errechnet.
In Tabelle 3 sind Skalenfaktoren, s - Bereich und Gewicht g für alle verwendeten Platten angegeben.
Die modifizierten molekularen Intensitätsfunktionen $s \cdot M^{exp}(s)$ zusammen mit den, für die endgültigen Molekülmodelle berechneten theoretischen Funktionen, werden in den Abbildungen 4,5 und 6 gezeigt.

Gibt man bei den Anpassungsrechnungen zusätzlich zu den geometrischen Parametern und Schwingungsamplituden

Tab. 3

$(CH_3)_3Ga \cdot N(CH_3)_3$

Platte	Skalenfaktor	s_{min}	s_{max}	s_1	s_2	g
GN2	1,040	1,4	14,0	4,0	12,0	2,86
GN9	0,953	1,4	13,0	4,0	12,0	3,49
GN19	1,152	9,0	34,0	13,0	32,0	1,93
GN21	1,128	9,0	34,0	13,0	32,0	2,59
f_{500}	1,004	1,4	14,0	4,0	12,0	-
f_{250}	1,120	9,0	34,0	13,0	32,0	-

$(CH_3)_3Ga \cdot P(CH_3)_3$

Platte	Skalenfaktor	s_{min}	s_{max}	s_1	s_2	g
GP2	1,099	1,4	15,0	4,0	12,0	2,36
GP4	1,033	1,4	11,0	4,0	12,0	3,23
GP11	0,970	7,0	34,0	9,0	32,0	2,20
GP12	1,079	7,0	34,0	9,0	32,0	2,00
f_{500}	1,084	1,4	15,0	4,0	12,0	-
f_{250}	1,005	7,0	34,0	9,0	32,0	-

$(CH_3)_3Ga \cdot O(CH_3)_2$

Platte	Skalenfaktor	s_{min}	s_{max}	s_1	s_2	g
Ga06	0,860	1,4	18,0	3,0	14,0	2,79
Ga08	0,822	1,4	18,0	3,0	14,0	2,89
Ga010	0,848	1,4	18,0	3,0	14,0	2,59
Ga04	0,707	7,0	34,0	10,0	32,0	2,47
G09	0,790	9,0	34,0	10,0	32,0	1,77
G010	0,893	7,0	34,0	10,0	32,0	2,71
f_{500}	0,843	1,4	18,0	3,0	14,0	-
f_{250}	0,793	7,0	34,0	10,0	32,0	-

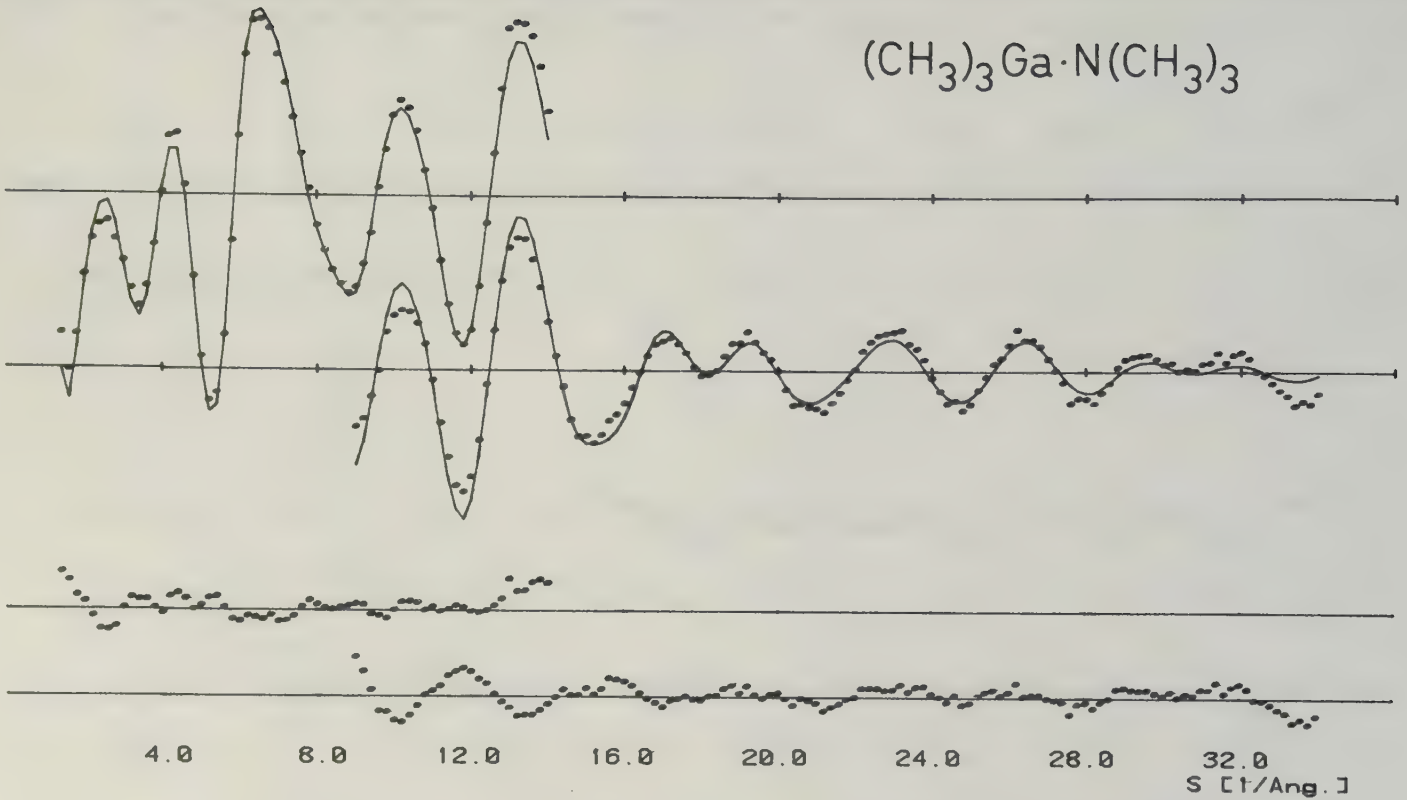


Abb. 4 Modifizierte molekulare Intensitätsfunktion (ooo s $M^{exp}(s)$, --- s $M^{theo}(s)$) und Differenzkurve s $M^{exp}(s)$ - s $M^{theo}(s)$.

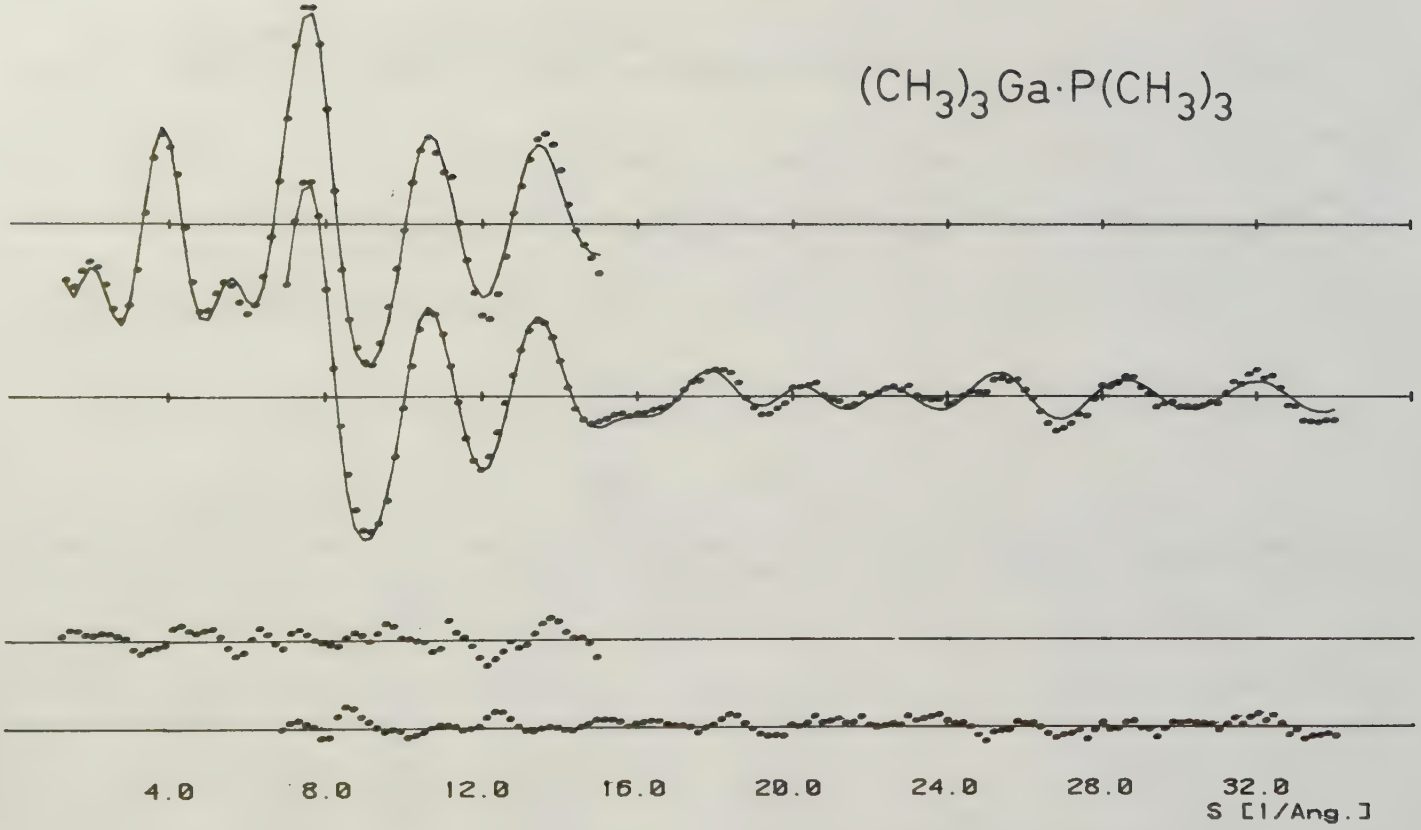


Abb. 5 Modifizierte molekulare Intensitätsfunktion (ooo s $M^{exp}(s)$, --- s $M^{theo}(s)$) und Differenzkurve s $M^{exp}(s)$ - s $M^{theo}(s)$.

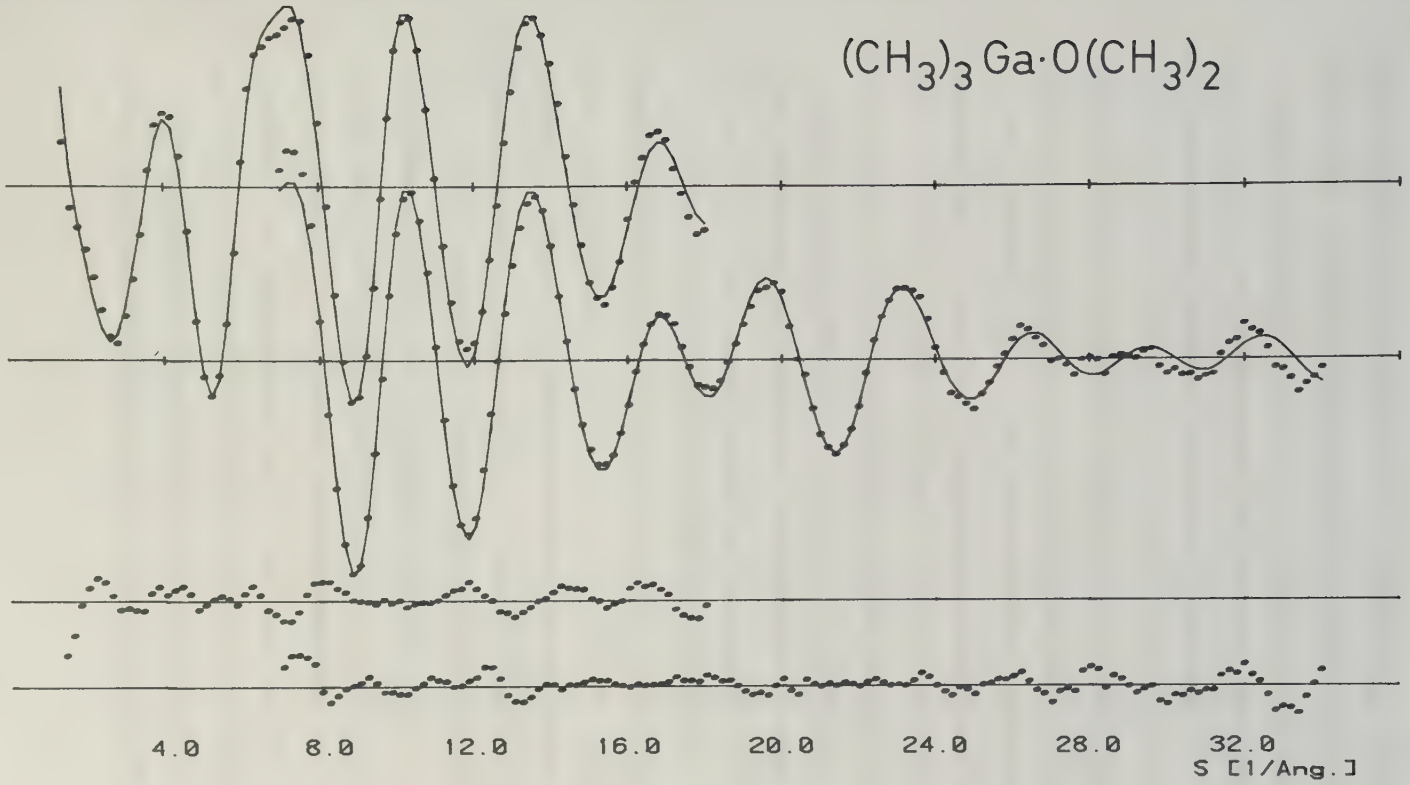


Abb. 6 Modifizierte molekulare Intensitätsfunktion (ooo s $M^{exp}(s)$, --- s $M^{theo}(s)$) und Differenzkurve s $M^{exp}(s)$ - s $M^{theo}(s)$.

auch die Skalenfaktoren zur Variation frei, so kann keine, bzw. nur schlechte Konvergenz des Verfahrens erreicht werden. Die Skalenfaktoren wurden deshalb bei allen drei Strukturanpassungen festgehalten.

Bei $(CH_3)_3Ga\cdot N(CH_3)_3$ wurden in einigen Anpassungsrechnungen alle geometrischen Parameter und die Schwingungsamplituden der gebundenen Abstände variiert. Danach wurden die angepaßten gebundenen Schwingungsamplituden festgehalten und die wichtigsten l_{ij}'s zusammen mit den zehn geometrischen Parametern variiert. Die Korrelationsmatrix (Tabelle 4) hat drei Elemente mit $100 * \rho_{ij} > 60$, die Konvergenz des Verfahrens wurde dadurch jedoch nicht beeinträchtigt. Die Ergebnisse der MkF-Analysen sind in Tabelle 7 dargestellt. Als Fehlergrenzen werden die doppelten Standardabweichungen angegeben.

Bei Variation sämtlicher Strukturparameter des $(CH_3)_3Ga\cdot P(CH_3)_3$ Komplexes traten starke Korrelationen zwischen den Winkeln Ga-C-H bzw. $\sphericalangle$ H-C-H$_{Phosphin}$ und dem Abstand r(Ga-P) auf. Es erschien deshalb sinnvoll, in weiteren Rechnungen die Winkel Ga-C-H und $\sphericalangle$ H-C-H$_{Ph.}$ auf den, für die freien Moleküle bestimmten Werten ($\sphericalangle$ Ga-C-H = 112,1°, $\sphericalangle$ H-C-H = 110,7°), festzuhalten. Um den vorläufig berechneten Komplexanteil a noch genauer zu bestimmen, wurden mehrere Anpassungsrechnungen für verschiedene a-Werte, im Bereich a = 100% bis a = 50% in Schritten von 5%, durchgeführt. Bei jeder einzelnen Rechnung wurde a konstant gehalten und nur Strukturparameter und Schwingungsamplituden zur Varia-

tion freigegeben. Die MkF-Rechnungen führten zu einem Minimum der Summe der Fehlerquadrate bei Komplexanteilen a zwischen 60% und 70%. In einer letzten Rechnung wurde a zusammen mit den Strukturparametern und Schwingungsamplituden variiert. Dabei konvergierte a zu einem Wert von 65%, die Summe der Fehlerquadrate σ verringerte sich jedoch kaum gegenüber der der vorangegangenen Rechnungen. So war σ = 0,72 für a = 65% und σ = 0,73 für a = 60%. Deshalb werden als Fehlergrenzen für den a-Wert ± 5% angegeben. Die beste MkF-Anpassung für den $(CH_3)_3Ga \cdot P(CH_3)_3$ Komplex führte zu den in Tabelle 7 zusammengefaßten Strukturdaten. Als Fehlergrenzen werden die dreifachen Standardabweichungen angegeben. Damit sind die Änderungen der Strukturparameter, für die einzelnen MkF-Rechnungen im Bereich a = 60 - 70%, kleiner als die Fehlergrenzen.
Tabelle 5 zeigt die Korrelationsmatrix der letzten MkF-Anpassung.
Bei der Verfeinerung der Struktur des Trimethylgallium-Dimethyläther-Komplexes, wurde der Winkel H-C-H am Donor-Molekül auf dem Tetraederwinkel von 109,4° festgehalten. Dies war notwendig geworden, weil starke Korrelationen mit dem Ga-C Abstand auftraten und der Winkel H-C-H zu unvernünftigen Werten konvergierte. Der Komplexanteil a wurde, wie oben beschrieben, im Bereich a = 100% bis a = 15% in Schritten von 5% geändert. Die MkF-Analyse ergab, daß der Anteil an undissoziiertem $(CH_3)_3Ga \cdot O(CH_3)_2$ Komplex

beim vorliegenden Experiment nur noch 30% ± 5% betrug. In Tabelle 7 sind die Strukturdaten nach der besten MkF-Anpassung dargestellt, Tabelle 6 zeigt die dazugehörige Korrelationsmatrix. Auch hier änderten sich die Strukturdaten im Fehlerbereich von a (30% ± 5%) nur innerhalb der dreifachen Standardabweichung.
In den Abbildungen 7,8 und 9 werden die Radialverteilungsfunktionen $RVF^{exp}(r)$ für die drei Komplexe gezeigt. Grundlage für die Berechnung waren die Strukturdaten und der Komplexanteil a aus Tabelle 7.
Abbildung 10 zeigt die Molekülmodelle der drei Verbindungen.

Tab.4 Korrelationsmatrix (100 ϱ_{ij}) für $(CH_3)_3Ga \cdot N(CH_3)_3$

r(Ga-C)	100														
r(C-H)	0	100													
∢ Ga-C-H	-1	-16	100												
∢ C-Ga-C	-9	-2	-26	100											
α	2	3	32	-55	100										
r(C-N)	11	32	26	-3	0	100									
∢ N-C-H	-61	0	-15	13	-2	-26	100								
∢ C-N-C	59	-10	-1	-16	13	-11	-43	100							
β	8	9	44	-4	0	43	-29	-25	100						
r(Ga-N)	75	-3	26	-18	4	13	-71	75	18	100					
l(Ga...C)	14	2	4	6	-5	6	-18	-4	-10	-6	100				
l(C...H)	5	-3	5	0	4	15	-4	1	5	3	3	100			
l(N...C)	2	-10	-3	1	-2	-5	3	0	-4	-2	-5	4	100		
l(Ga..N)	14	5	10	-6	2	-2	27	-15	-13	-14	49	-2	0	100	
l(Ga...C)	-18	-3	-55	47	-13	-25	30	-20	-52	-35	3	-4	3	9	100

Tab. 5 Korrelationsmatrix ($100\,\varrho_{ij}$) für $(CH_3)_3Ga\cdot P(CH_3)_3$

r(Ga-C)	100														
r(C-H)	7	100													
∢ C-Ga-C	15	-16	100												
α	7	-2	42	100											
r(C-P)	38	-13	2	5	100										
∢ C-P-C	15	-5	3	-10	3	100									
β	-4	-10	50	3	10	-29	100								
r(Ga-P)	-23	-11	-4	2	-14	21	-4	100							
l(Ga-C)	-1	12	-1	-1	1	3	-2	2	100						
l(C-H)	-5	-9	0	-2	-6	0	-1	0	3	100					
l(Ga...H)	-33	11	-14	5	-20	-52	17	30	-5	-2	100				
l(P-C)	2	10	-1	0	-1	4	-3	-5	32	-1	-7	100			
l(Ga-P)	9	2	-2	-4	16	28	-16	-11	-2	-1	-40	3	100		
l(Ga...C1)	17	-9	60	0	8	11	67	-11	-1	0	-13	0	-1	100	
a	-7	-6	-1	-2	-6	6	28	-1	-2	1	1	0	-1	44	100

Tab. 6 Korrelationsmatrix (100 ϱ_{ij}) für $(CH_3)_3Ga\ O(CH_3)_2$

r(Ga-C)	100	.														
r(C-H)	1	100														
∢ Ga-C-H	-18	-26	100													
∢ C-Ga-C	-40	-3	12	100												
r(O-C)	0	23	-6	12	100											
∢ C-O-C	13	2	15	-42	-8	100										
r(Ga-O)	-44	-8	15	42	-16	36	100									
τ	5	-3	-14	-13	4	-39	-17	100								
l(Ga-C)	56	6	-11	-46	13	-16	-85	10	100							
l(C-H)	0	-4	0	3	21	-1	-2	1	2	100						
l(Ga...H)	10	4	8	-40	6	70	12	-25	-7	1	100					
l(O-C)	0	-10	2	-3	-4	-4	-6	2	5	4	-2	100				
l(Ga...C)	13	1	-12	-65	-9	35	-5	16	11	-1	21	1	100			
l(Ga...H1)	5	1	-16	-56	-4	24	3	9	0	0	17	0	74	100		
l(C2...C4)	-6	-8	-6	19	3	-44	-7	70	0	1	-34	2	-7	-7	100	
l(C3...C4)	2	-3	1	-10	0	-12	-2	52	1	0	-9	1	20	23	53	100

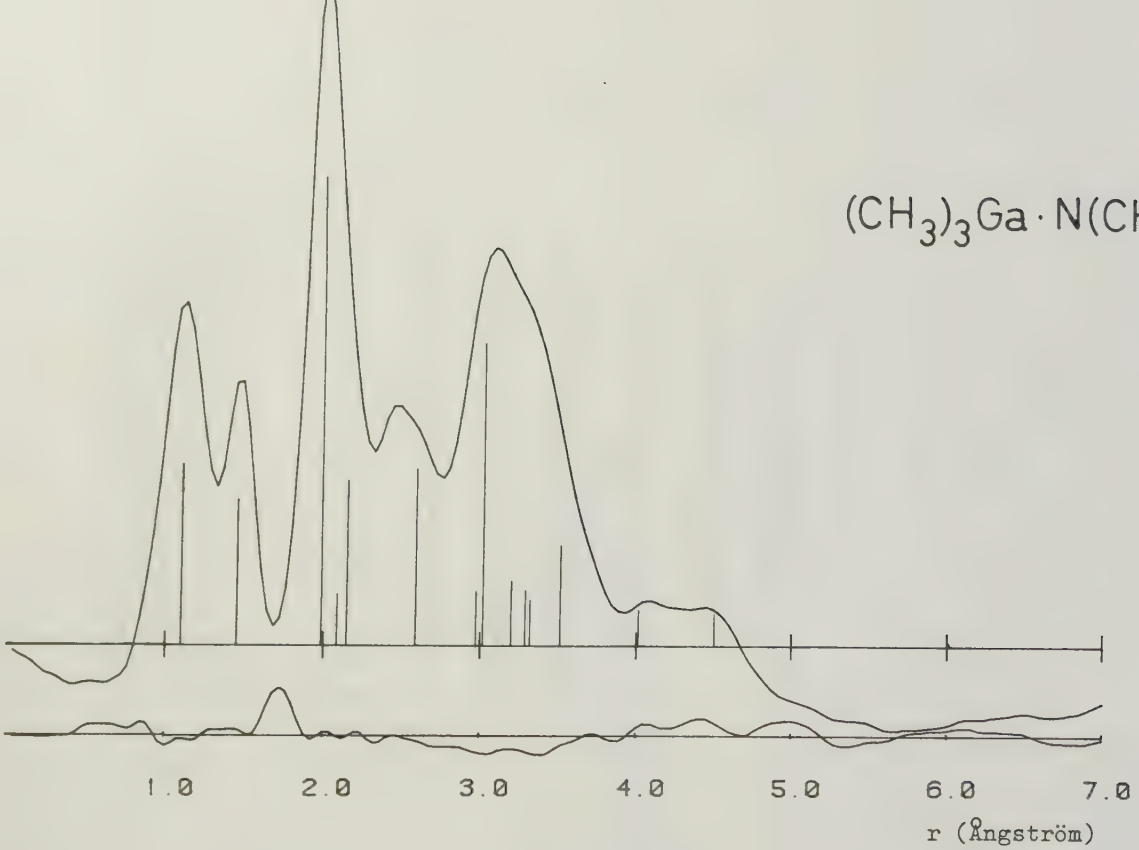


Abb. 7 Radialverteilungsfunktion $RVF^{exp}(r)$ und Differenzkurve $RVF^{exp}(r) - RVF^{theo}(r)$.

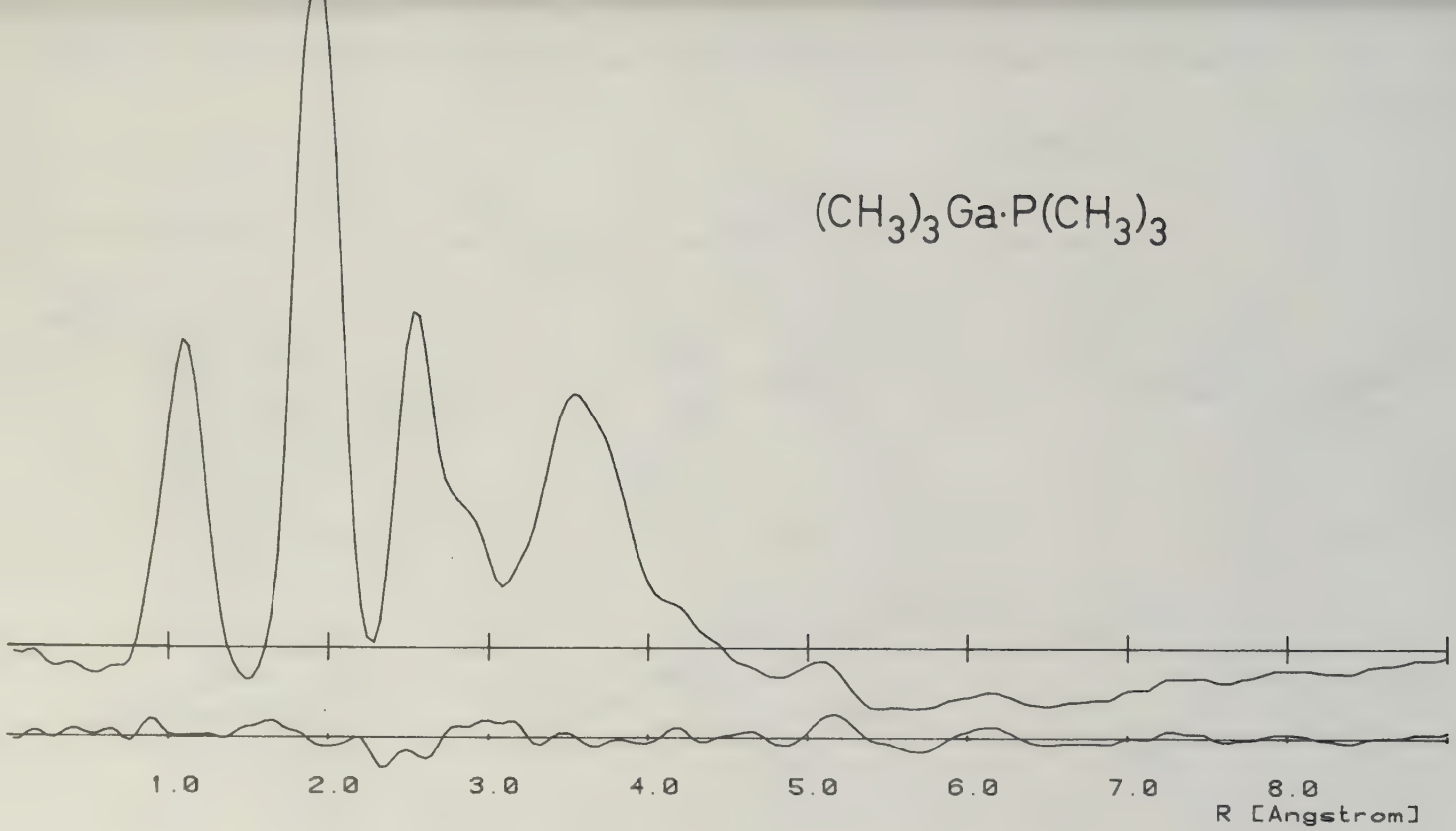


Abb. 8 Radialverteilungsfunktion $RVF^{exp}(r)$ und Differenzkurve $RVF^{exp}(r) - RVF^{theo}(r)$.

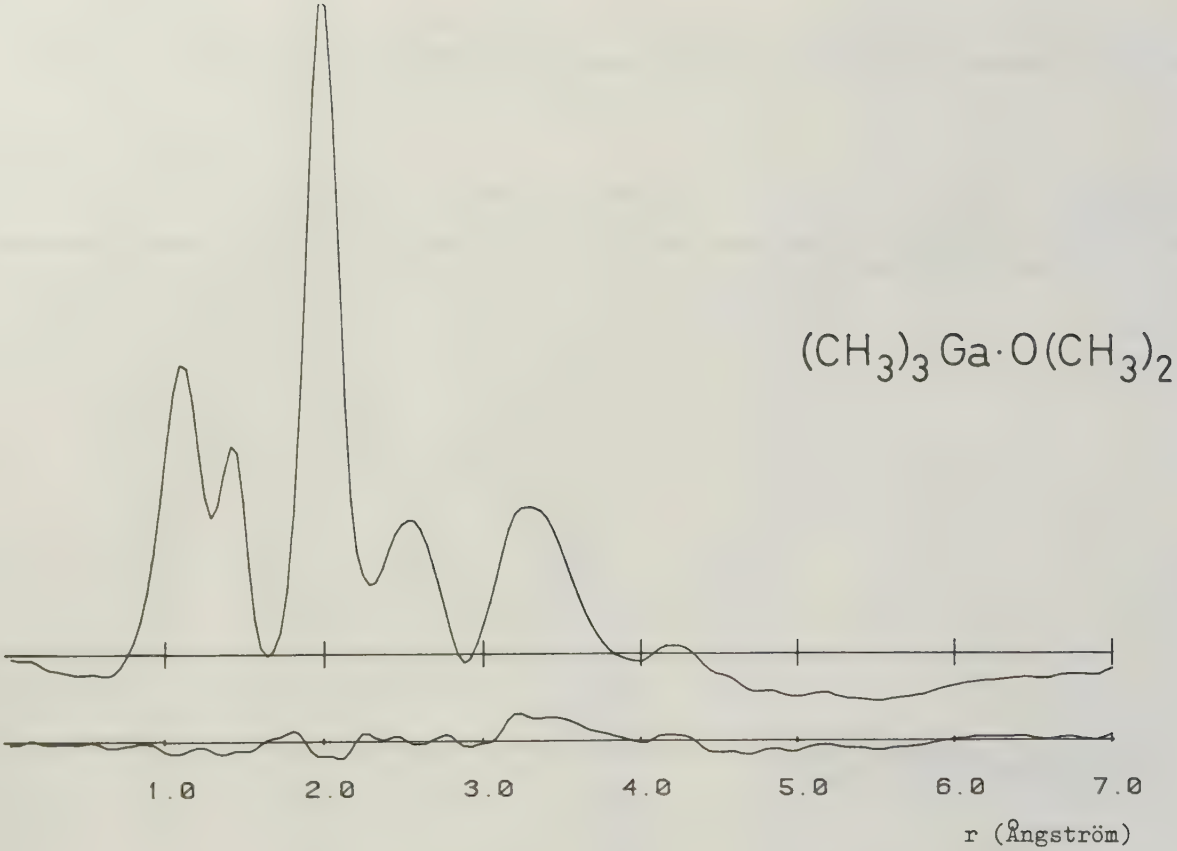
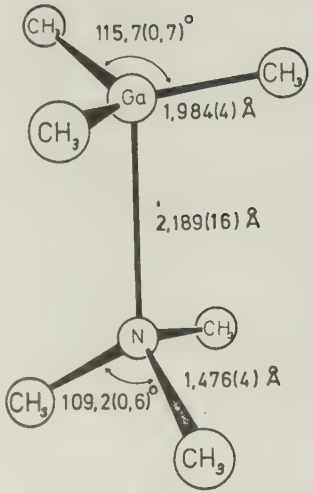
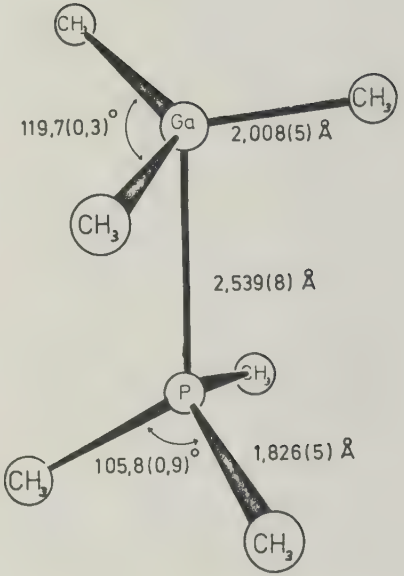


Abb. 9 Radialverteilungsfunktion $RVF^{exp}(r)$ und Differenzkurve $RVF^{exp}(r) - RVF^{theo}(r)$.





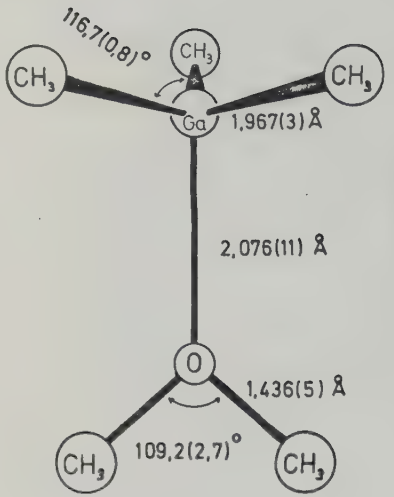


Abb. 10 Molekülmodelle von $(CH_3)_3Ga \cdot N(CH_3)_3$, $(CH_3)_3Ga \cdot P(CH_3)_3$ und $(CH_3)_3Ga \cdot O(CH_3)_2$.

Tab. 7 Strukturdaten von $(CH_3)_3Ga \cdot N(CH_3)_3$, $(CH_3)_3Ga \cdot P(CH_3)_3$ und $(CH_3)_3Ga \cdot O(CH_3)_2$. Abstände in Ångström, Fehlergrenzen in tausendstel Ångström, Winkel in Grad, Fehlergrenzen in Grad.

	$(CH_3)_3Ga \cdot N(CH_3)_3$	$(CH_3)_3Ga \cdot P(CH_3)_3$	$(CH_3)_3Ga \cdot O(CH_3)_2$
r_a(Ga-C)	1,984(4)	2,008(5)	1,967(3)
r_a(Ga-D)	2,189(16)	2,539(8)	2,076(11)
r_a(D-C)	1,476(4)	1,826(5)	1,436(5)
r_a(C-H)	1,108(5)	1,103(9)	1,107(6)
∢ C-Ga-C	115,7(0,7)	119,7(0,3)	116,7(0,8)
∢ C-D-C	109,2(0,6)	105,8(0,9)	109,2(2,7)
∢ Ga-C-H	112,2(0,9)	112,1 *	106,6(0,9)
∢ H-C-H_D	109,8(2,9)	110,7 *	109,4 **
α	40,1(11,7)	50,6(6,0)	-
β	21,1(6,8)	45,6(8,0)	-
Knickwinkel τ	-	-	2,3(6,0)
Komplexanteil a	100%	65% ± 5%	30% ± 5%

* angenommener Wert nach Strukturdaten der freien Moleküle.

** angenommener Wert.

6. Diskussion der Ergebnisse

In Tabelle 8 sind die wichtigsten Strukturparameter der drei untersuchten Komplexe, zusammen mit den Elektronenbeugungsergebnissen von Mastryukov et al. (1976) für $(CH_3)_3Ga\cdot N(CH_3)_3$ und $(CH_3)_3Ga\cdot P(CH_3)_3$ dargestellt. Um mit den Strukturdaten der freien Komponenten $(CH_3)_3Ga$, $(CH_3)_3N$, $(CH_3)_3P$ und $(CH_3)_2O$ vergleichen zu können, sind daneben jeweils die Differenzen Δ zwischen Strukturparametern des Komplexes und des freien Donor- bzw. Akzeptor-Moleküls aufgetragen. Bei der Berechnung der Differenzen Δ wurde von einer ebenen Struktur für $(CH_3)_3Ga$ ausgegangen [30].

Ein Vergleich zwischen beiden Arbeiten zeigt, daß einige Strukturparameter auch innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen nicht übereinstimmen. Bei $(CH_3)_3Ga\cdot N(CH_3)_3$ die beiden Abstände r(Ga-C) mit 1,998(4) Å (Mastryukov et al.) und 1,984(4) Å (diese Arbeit) und r(C-N) mit 1,485(4) Å bzw. 1,476(4) Å. Über die Bindungswinkel läßt sich schwer etwas sagen, da Mastryukov et al. keine Fehlergrenzen angeben.

Beim $(CH_3)_3Ga\cdot P(CH_3)_3$ Komplex beträgt die größte Abweichung beim Ga-P Abstand 0,019 Å (innerhalb der Fehlergrenzen) und beim C-P-C Winkel 3,2°.

Daß gerade bei $(CH_3)_3Ga\cdot P(CH_3)_3$ die Unterschiede zwischen beiden Elektronenbeugungsergebnissen größer sind, mag zum Teil an der beim Experiment auftretenen Dissoziation des Komplexes und den damit verbundenen größeren Fehlern bei der Strukturbestimmung liegen.

Tab. 8

Die wichtigsten Strukturparameter von $(CH_3)_3Ga\cdot N(CH_3)_3$, $(CH_3)_3Ga\cdot P(CH_3)_3$, $(CH_3)_3Ga\cdot O(CH_3)_2$ und ihr Vergleich mit den Strukturen der freien Donor- und Akzeptor-Moleküle.
Abstände in Ångström, Winkel in Grad.

	diese Arbeit		Mastryukov et al. (1976)	
$(CH_3)_3Ga\cdot N(CH_3)_3$				
		Δ		Δ
r(Ga-N)	2,189(16)	-	2,200(30)	-
r(Ga-C)	1,984(4)	+0,017	1,998(4)	+0,031
r(C-N)	1,476(4)	+0,022	1,485(4)	+0,031
∢C-Ga-C	115,7(0,7)	-4,3	116,7	-3,3
∢C-N-C	109,2(0,6)	-1,4	109,6	-1,0
$(CH_3)_3Ga\cdot P(CH_3)_3$				
		Δ		Δ
r(Ga-P)	2,539(8)	-	2,520(20)	-
r(Ga-C)	2,008(5)	+0,041	1,997(8)	+0,030
r(P-C)	1,826(5)	-0,020	1,840(10)	-0,006
∢C-Ga-C	119,7(0,3)	-0,3	117,9	-2,1
∢C-P-C	105,8(0,9)	+7,2	102,6	+4,0
$(CH_3)_3Ga\cdot O(CH_3)_2$				
		Δ		
r(Ga-O)	2,076(11)	-		
r(Ga-C)	1,967(3)	0,0		
r(O-C)	1,436(5)	+0,020		
∢C-Ga-C	116,7(0,8)	-3,3		
∢C-O-C	109,2(2,7)	-2,3		

Aus den Differenzen Δ (Tabelle 8) ist jedoch ersichtlich, daß bei beiden Experimenten die Änderungen der Molekülgeometrie bei der Komplexbildung in derselben Richtung verlaufen.

Donor-Akzeptor Bindungen:

Die Donor-Akzeptor Abstände r(Ga-N), r(Ga-P) und r(Ga-O) sind beträchtlich länger, als die Summen der kovalenten Radien von Ga(1,30 Å) und N(0,70 Å), Ga und P(1,10 Å) bzw. Ga und O(0,66 Å) [31]. (Tabelle 9). Derselbe Effekt kann bei Komplexen von Trimethylaluminium mit den Trimethylderivaten von N,P und O beobachtet werden. (Tabelle 9)

Tab. 9

	Å	$\sum r_{kov}$ [Å]	Lit.
r(Ga-N)	2,189(16)	2,0	diese Arbeit
r(Ga-P)	2,539(8)	2,4	
r(Ga-O)	2,076(11)	1,96	
r(Al-N)	2,099(10)	1,95	(11)
r(Al-P)	2,500	2,35	(14)
r(Al-O)	2,014(24)	1,91	(15)

Die Komplexbindungen sind also länger, als man es von rein kovalenten Bindungen erwarten würde.
Bei B-N Komplexen wurden ebenfalls längere Abstände beobachtet. So wurden in $(CH_3)_3N \cdot BH_3$ B-N Abstände von 1,62(15), 1,65(02), 1,637 und 1,609 Å und in $(CH_3)_3N \cdot BF_3$ von 1,636(4) Å gemessen, die Summe der

Kovalenzradien ist mit $\sum r_{kov}$ = 1,51 Å beträchtlich kleiner. Dagegen sind B-P Abstände in $(CH_3)_3P \cdot BH_3$ und $PH_3 \cdot BH_3$ mit 1,901(7) Å bzw. 1,937(5) Å kleiner als die Summe der Kovalenzradien ($\sum r_{kov}$ = 1,98 Å) [32].
In Tabelle 10 sind die bisher, aus Experimenten in der Gasphase, bestimmten Ga-N Abstände zusammengestellt.

Tab. 10

Ga-N Bindungsabstände in Donor-Akzeptor Komplexen aus Elektronenbeugungsergebnissen.

	r(Ga-N) [Å]	Lit.
$(CH_3)_3Ga \cdot N(CH_3)_3$	2,189(16)	diese Arbeit
$(CH_3)_3Ga \cdot NH_3$	2,156(18)	(33)
$Br_3Ga \cdot NH_3$	2,081(23)	(34)
$Cl_3Ga \cdot NH_3$	2,057(11)	(17)

In der Reihe $(CH_3)_3Ga \cdot NH_3$, $Br_3Ga \cdot NH_3$ und $Cl_3Ga \cdot NH_3$ tritt mit zunehmender Elektronegativität der Substituenten am Gallium-Atom eine Verkürzung des Ga-N Abstandes auf. Auch bei Al-N Komplexen wurde eine Verkürzung des Donor-Akzeptor Abstandes beobachtet und als Folge des induktiven Effektes erklärt [35]: Elektronegativere Substituenten erhöhen die positive Ladung des Al- bzw. Ga-Atoms und verstärken damit die Komplexbindung. Demnach erwartet man, daß elektropositivere Substituenten am Donor-Atom ebenfalls eine Verkürzung des Ga-N Abstandes bewirken. Tatsächlich beobachtet man jedoch beim stärkeren Komplex $(CH_3)_3Ga \cdot N(CH_3)_3$ einen längeren Ga-N Abstand (2,189(16) Å), als bei

$(CH_3)_3Ga \cdot NH_3$ (2,156(18) Å). Vermutlich wird bei $(CH_3)_3Ga \cdot N(CH_3)_3$ der Ga-N Abstand eher durch die sterische Abstoßung der Methylgruppen von Donor- und Akzeptorteil bestimmt, als durch die Zunahme der Donorstärke. Auch bei B-P Komplexen wurde im Falle von $H_3B \cdot P(CH_3)_3$ ein längerer B-P Abstand (1,901(7) Å) gemessen, als bei $H_3B \cdot PF_3$ (r(B-P)=1,836(12) Å), obwohl $(CH_3)_3P$ auf Grund seiner Reaktionen mit anderen Lewis-Säuren, wie $B(CH_3)_3$ und BF_3, ein stärkerer Donor als PF_3 ist. Bryan und Kuczkowski haben dieses Ergebnis ausführlich diskutiert [9] und betont, daß die bisher übliche Vorstellung über den Zusammenhang zwischen Bindungslänge und Stabilität auf Additions-Verbindungen nur mit Vorsicht angewandt werden sollte.

Außer bei $(CH_3)_3Ga \cdot P(CH_3)_3$ wurde bisher kein Ga-P Abstand an Molekülen in der Gasphase bestimmt. Dasselbe gilt für Ga-O Abstände. Deshalb können die hier bestimmten Abstände nur mit Strukturdaten der entsprechenden Aluminium-Verbindungen verglichen werden. Interessant ist dabei die Frage, wie sich eine Zunahme der Akzeptorstärke ($(CH_3)_3Ga$ wird durch $(CH_3)_3Al$ ersetzt) auf den Donor-Akzeptor Abstand auswirkt. Dazu wurden die Differenzen $\Delta r = r(Ga\text{-Donor}) - r(Al\text{-Donor})$ für Gallium-und Aluminium-Komplexe mit gleichen Substituenten berechnet (Tabelle 11). Nimmt man, wie von Pauling postuliert wurde [31], gleiche kovalente Radien für Ga und Al an, so stellt man anhand von Tabelle 11 eine beträchtliche Verkürzung des Donor-Akzeptor Ab-

standes bei den Aluminium-Komplexen gegenüber den schwächeren Gallium-Komplexen fest. Das läßt auf eine stärkere Bindung bei den Aluminium-Komplexen schließen.

Tab. 11

Differenzen $\Delta r = r(Ga\text{-Donor}) - r(Al\text{-Donor})$ einiger Donor-Akzeptor-Komplexe.

	Δr [Å]
$(CH_3)_3Ga\cdot N(CH_3)_3$ * / $(CH_3)_3Al\cdot N(CH_3)_3$ [11]	0,09(2)
$(CH_3)_3Ga\cdot P(CH_3)_3$ * / $(CH_3)_3Al\cdot P(CH_3)_3$ [14]	0,04(1)
$(CH_3)_3Ga\cdot O(CH_3)_2$ * / $(CH_3)_3Al\cdot O(CH_3)_2$ [15]	0,06(3)
$Cl_3Ga\cdot NH_3$ [17] / $Cl_3Al\cdot NH_3$ [36]	0,06(2)
$Br_3Ga\cdot NH_3$ [34] / $Br_3Al\cdot NH_3$ [34]	0,08(3)

* diese Arbeit

Verwendet man dagegen die von Slater angegebenen kovalenten Radien Al(1,25 Å), Ga(1,30 Å) [37], so muß in Tabelle 11 Δr jeweils um die Differenz der Radien $r^{Ga}_{kov} - r^{Al}_{kov}$ =(1,30 Å - 1,25 Å) = 0,05 Å korrigiert werden, um einen Vergleich zwischen den Trimethylgallium- und Trimethylaluminium-Komplexen zu ermöglichen. Unter Berücksichtigung der angegebenen Fehlerschranken läßt sich dann nur noch beim $(CH_3)_3Al\cdot N(CH_3)_3$- und $Br_3Al\cdot NH_3$-Komplex eine Verkürzung der Donor-Akzeptor-Bindung gegenüber dem entsprechenden Gallium-Komplex feststellen. Wegen der Unsicherheit in der Größe der kovalenten Radien von Al und Ga, sind also keine eindeutigen Schlußfolgerungen möglich.

Änderung der Geometrie von Donor und Akzeptor als Folge der Komplexbildung:

Geht man davon aus, daß bei der Komplexbildung das einsame Elektronenpaar des Donors Ladung an den Akzeptor abgibt, so lassen sich nach dem VSEPR-Modell ("Valence Shell Electron Pair Repulsion") [38] folgende Geometrieänderungen voraussagen:

Als Folge der Ladungsverschiebung nimmt die Abstoßung zwischen den Bindungspaaren und dem freien Elektronenpaar des Donors ab. Dieser Effekt begünstigt eine Vergrößerung des Winkels zwischen den Liganden des Donors. Auf der Akzeptorseite stößt die neu entstandene Koordinationsbindung die Bindungspaare ab, daraus folgt eine Abnahme des Winkels zwischen den Akzeptor-Liganden. Die Besetzung des anfangs leeren $4p\pi$ -Orbitals des Akzeptors mit Elektronen, bewirkt eine Abstoßung der Elektronenpaare der drei Ga-C Bindungen und damit eine Verlängerung des Ga-C Abstandes. Andererseits müßte der Abzug von Elektonen am Donor zu einer Verkürzung der Bindungsabstände der Donor-Liganden führen.

Als weitere Folge der Komplexbildung treten sterische Wechselwirkungen zwischen Donor- und Akzeptor-Teil auf. Sie verursachen sowohl beim Donor, als auch beim Akzeptor eine Verringerung des Winkels zwischen den Liganden. Dieser Effekt wird im VSEPR-Modell nicht berücksichtigt.

Sowohl Elektronenpaar-Abstoßung, als auch sterische

Wechselwirkungen, bewirken beim Akzeptor-Teil eine Verringerung der Bindungswinkel und Verlängerung der Bindungsabstände. Die Änderung der Donor-Konfiguration dagegen läßt sich nicht so eindeutig vorhersagen, weil im Donor-Teil Elektronenpaar-Abstoßung und sterische Abstoßung gegeneinander wirken.
Die Differenzen Δ in Tabelle 8 zeigen, wie sich die Geometrie der Komplexe im Vergleich zu den freien Donor- und Akzeptor-Molekülen geändert hat:
Bei $(CH_3)_3Ga{\cdot}N(CH_3)_3$ verlängert sich der Ga-C Abstand von 1,967(2) Å auf 1,984(4) Å, ebenso der C-N Abstand von 1,454(2) Å auf 1,476(4) Å. Die ebene Struktur vom freien Trimethylgallium geht in eine leicht pyramidale Struktur ($\sphericalangle$ C-Ga-C=115,7(0,7)°) im Komplex über, der C-N-C Winkel im Donor-Teil verringert sich von 110,6(0,6)° auf 109,2(0,6)°.
Auch in anderen Donor-Akzeptor-Komplexen mit Trimethylamin als Donor wurde eine Verlängerung des N-C Abstandes und Verkleinerung des C-N-C Winkels beobachtet (vergleiche Tabelle 12).
Die Geometrieänderungen des Donor-Moleküls stimmen nicht mit dem VSEPR-Modell überein. Anscheinend ist bei Trimethylamin-Komplexen die Abnahme der Elektronenpaar-Abstoßung weniger von Bedeutung, als die ungebundenen Wechselwirkungen, die als Folge der Komplexbildung auftreten.
Bei $(CH_3)_3Ga{\cdot}P(CH_3)_3$ tritt ebenfalls eine beträchtliche Verlängerung des Ga-C Abstandes auf. (Von 1,967(2) Å auf 2,008(5) Å). Das C-Ga-C Gerüst bleibt

Tab. 12

N-C Bindungsabstände und C-N-C Winkel in Donor-Akzeptor-Komplexen und in $N(CH_3)_3$.

	r_a(N-C) Å	∢ C-N-C Grad	Methode	Lit.
$N(CH_3)_3$	1,454(2)	110,6(0,6)	EB	(3)
$(CH_3)_3Ga \cdot N(CH_3)_3$	1,476(4)	109,2(0,6)	EB	*
$(CH_3)_3Al \cdot N(CH_3)_3$	1,474(3)	109,6 **	EB	(11)
$H_3Al \cdot N(CH_3)_3$	1,476(3)	109,9 **	EB	(13)
$Cl_3Al \cdot N(CH_3)_3$	1,516(12)	106,2 **	EB	(12)
$Cl_3B \cdot N(CH_3)_3$	1,495(4)	108,7(0,5)	EB	(6)
$F_3B \cdot N(CH_3)_3$	1,468(10)	108,5(0,7)	EB	(6)
$H_3B \cdot N(CH_3)_3$	1,490(5)	110,1(1,0)	MW	(7)

EB: Elektronenbeugung

MW: Mikrowellenspektroskopie

** berechnet aus dem Winkel C-N-Al bei Annahme von C_{3v}-Symmetrie.

* diese Arbeit.

praktisch planar (∢ C-Ga-C = 119,7(0,3)°). Auf Grund des langen Donor-Akzeptor Abstandes und der relativ langen Donor-C Bindungen bei $P(CH_3)_3$- Komplexen, (Kovalenzradius von P =1,10 Å), werden die ungebundenen Wechselwirkungen im Komplex schwächer sein, als bei $N(CH_3)_3$ - bzw. $O(CH_3)_2$ - Komplexen. Damit wird die Geometrie des $(CH_3)_3Ga \cdot P(CH_3)_3$ -Komplexes durch die Elektronenpaar-Abstoßung entsprechend dem VSEPR-Modell bestimmt. So verkürzt sich der P-C Abstand von 1,846(3) Å auf 1,826(5) Å, während sich der C-P-C Winkel von 98,6(0,3)°, im freien Molekül, auf 105,8(0,9)° im Komplex beträchtlich vergrößert. Wie Tabelle 13

zeigt, tritt dieser Effekt auch bei $\geqslant Al \cdot P(CH_3)_3$ - und $\geqslant B \cdot P(CH_3)_3$ -Komplexen auf.

Tab. 13

P-C Bindungsabstände und C-P-C Winkel in Donor-Akzeptor-Komplexen und in $P(CH_3)_3$.

	r_a(P-C) Å	∢ C-P-C Grad	Methode	Lit.
$P(CH_3)_3$	1,846(3)	98,6(0,3)	EB	(4)
$(CH_3)_3Ga \cdot P(CH_3)_3$	1,826(5)	105,8(0,9)	EB	*
$(CH_3)_3Al \cdot P(CH_3)_3$	1,820	103,7	EB	(14)
$H_3B \cdot P(CH_3)_3$	1,819(10)	105,0(0,4)	MW	(8)

EB: Elektronenbeugung
MW: Mikrowellenspektroskopie
* diese Arbeit.

Wider Erwarten bleibt beim $(CH_3)_3Ga \cdot O(CH_3)_2$-Komplex der Ga-C Abstand konstant. Die mit der Strukturbestimmung verbundenen Ungenauigkeiten sind jedoch zu groß, um irgendwelche Schlußfolgerungen zu erlauben. Wie bei $(CH_3)_3Ga \cdot N(CH_3)_3$, $(CH_3)_3Ga \cdot P(CH_3)_3$, $(CH_3)_3Ga \cdot NH_3$ und den entsprechenden Aluminium-Komplexen [11,14,15], hat das Gerüst des Akzeptors leicht pyramidale Struktur (∢ C-Ga-C = 116,7(0,8)°). Der O-C Abstand im Komplex ist mit 1,436(5) Å beträchtlich länger, als im freien $O(CH_3)_2$ Molekül (r(O-C)=1,416(3) Å). Der C-O-C Bindungswinkel verringert sich von 111,5(1,5)° auf 109,2(2,7)° im Komplex. Der Knick-Winkel τ = 2,3(6,0)° ist nicht signifikant, da bei der Strukturbestimmung

keine "shrinkage"-Korrekturen gemacht wurden, das $Ga{\cdot}O(CH_3)_2$-Gerüst ist also eben. Wie bei $(CH_3)_3Ga$-$N(CH_3)_3$ sind für die Geometrie des $(CH_3)_3Ga{\cdot}O(CH_3)_2$-Komplexes ungebundene Wechselwirkungen und nicht die Elektronenpaar-Abstoßung bestimmend. Da der Donor-Akzeptor Abstand und die Donor-Liganden Abstände bei $(CH_3)_3Ga{\cdot}O(CH_3)_2$ noch kürzer sind, als beim Trimethylamin-Komplex, (r^O_{kov} = 0,66 Å, r^N_{kov} = 0,70 Å), war dieses Ergebnis auch zu erwarten.

Bei $(CH_3)_3Al{\cdot}O(CH_3)_2$ wurde ebenfalls eine Verlängerung des O-C Abstandes auf 1,436(3) Å gemessen. Im Gegensatz zum Gallium-Komplex vergrößert sich dort jedoch der C-O-C Winkel auf 114,5(1,7)° [15].

7. Zusammenfassung

Mit Hilfe der Elektronenbeugung an Gasen wurde die Molekülstruktur von $(CH_3)_3Ga\cdot N(CH_3)_3$, $(CH_3)_3Ga\cdot P(CH_3)_3$ und $(CH_3)_3Ga\cdot O(CH_3)_2$ bestimmt. Die drei Komplexe waren durch direktes Zusammenfügen von Donor- und Akzeptor-Komponenten hergestellt worden.
Während über die Lage der Wasserstoffatome bei $(CH_3)_3$-$Ga\cdot P(CH_3)_3$ und $(CH_3)_3Ga\cdot O(CH_3)_2$ einige Annahmen gemacht werden mußten, konnte das Gerüst der schweren Atome bis auf die Annahme der C_{3v}-Symmetrie und eine auf Lücke stehende Konfiguration der C-Atome vollständig bestimmt werden.
Die Strukturergebnisse wurden mit den Molekülstrukturen entsprechender Ga-, Al-, und B-Komplexen verglichen. Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen relativer Länge der Donor-Akzeptor Abstände und Stabilität der Komplexe konnte nicht abgeleitet werden. Die Änderung der Geometrie von Donor- und Akzeptor-Teil ergaben, daß bei Komplexen mit $P(CH_3)_3$ als Donor, die Molekülstruktur durch die Elektronenpaar-Abstoßung nach dem VSEPR-Modell bestimmt wird. Bei $(CH_3)_3Ga\cdot N(CH_3)_3$ und $(CH_3)_3Ga\cdot O(CH_3)_2$ dagegen, wird die Geometrie des Donor-Teils durch die sterische Wechselwirkung der ungebundenen Atome bestimmt.

8. Verwendete Programme

1) Programm INTSEC

Autor : H. Oberhammer

a) Aus den Ringabständen der Eichbeugung und den zugehörigen Millerindizes wird die Wellenlänge der Elektronen berechnet.

b) Aus den Photometerdaten wird in Schritten von $\Delta s = 0{,}2\ A^{-1}$ die Streuintensität $I_{tot}^{exp}(s)$, dividiert durch die Sektorfunktion berechnet.

2) Programm ELB

Autor : H. Oberhammer

a) MODEL : Berechnung von $M^{theo}(s)$ und $RVF^{theo}(r)$ für verschiedene Molekülmodelle.

b) RADIAL : Berechnung der experimentellen und theoretischen M(s)- und RVF(r)-Funktion und Verbesserung der eingegebenen, graphisch bestimmten Untergrundfunktion.

c) STRUCT : Anpassung der Strukturparameter und Schwingungsamplituden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate.

3) Programm KOMPLEX

Autor : D. Käß

Das Programm ist eine Erweiterung von Programm ELB für ein beliebiges Gemisch von verschiedenen Molekülsorten bzw. für chemische Gleichgewichte

$(1-a)\cdot A + (1-a)\cdot B \rightleftharpoons a\ C$. Der Verhältnisfaktor a und die Strukturparameter und Schwingungsamplituden der

Komponente C werden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate angepaßt.

9. Literatur

1) G.E.Coates, Jour. Chem. Soc., 2003 (1951)

2) B. Beagley, D.G. Schmidling, I.A. Steer, Jour. Mol. Struct., 21, 437 (1974)

3) B. Beagley, T.G. Hewitt, Trans. Farad. Soc., 64, 2561 (1968)

4) L.S. Bartell, Jour. Chem. Phys., 32, 512 (1960)

5) K. Kimura, M. Kubo, Jour. Chem. Phys., 30, 151 (1959)

6) M. Hargittai und I. Hargittai, Jour. Mol. Struct., 39, 79 (1977)

7) H.G. Schridewahn (1965) : Dissertation, Freiburg

8) P.S. Bryan, R.L. Kuczkowski, Inorg. Chem., 11, 553 (1972)

9) J.R. Durig, Y.S. Li, L.A. Carreira, J.D. Odom, J. Am. Chem. Soc., 95, 2491 (1973)

10) J.R. Durig, B.A. Hudgens, J.D. Odom, Inorg. Chem., 13, 2306 (1974)

11) G.A. Anderson, F.R. Forgaard, A. Haaland, Acta Chem. Scand., 26, 1947 (1972)

12) A. Almenningen, A. Haaland, T. Haugen, D.P. Novak, Acta Chem. Scand., 27, 1821 (1973)

13) A. Almenningen, G. Gunderson, T. Haugen, A. Haaland, Acta Chem. Scand., 26, 3928 (1972)

14) The Norwegian Electron Diffraction Group, Annual Report 1976

15) A. Haaland, S. Samdal, O. Stokkeland, J. Weidlein, Jour. Organomet. Chem., 134, 165 (1977)

16) L.M. Golubinskaya, A.V. Golubinskii, V.S. Mastryukov, L.V. Vilkov, V.I. Bregadze, Jour. Organomet. Chem., 117, C4 (1976)

17) M. Hargittai, I. Hargittai, Jour. Mol. Struct., 30, 31 (1976)

18) E. Wiberg, T. Johannsen, O. Stecher, Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chem., 251, 114 (1943)

19) W. Zeil, J. Haase u. L. Wegmann, Z. Instrumentenkunde, 74, 84 (1966)

20) C.-S. Lu, E.W. Malmberg, Rev. of Scient. Instr., 11, Nr.9 (1943)

21) H. Oberhammer und W. Zeil, Z. Naturforschg., 25a, 845 (1970)

22) H. Oberhammer und W. Zeil, Z. Naturforschg., 25a, 1497 (1970)

23) H.Oberhammer und J. Strähle, Z. Naturforschg., 30a, 296 (1975)

24) D. Käß, Diplomarbeit, Tübingen 1976

25) J. Haase, Z. Naturforschg., 25a, 936 (1970)

26) L. Bewilogua, Phys. Zs.,32, 740 (1931)

27) K. Hedberg und M. Iwasaki, Acta Cryst., 17, 529, (1964)

28) O. Gropen, A. Haaland, Acta Chem. Scand., 27, 521 (1973)

29) O. Gropen,R. Johansen, A. Haaland, O. Stokkeland, J. Organomet. Chem., 92, 147 (1975)

30) G.E. Coates, A.J. Downes, J. Chem. Soc., 3353 (1964) und dortige Literaturstellen

31) L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, Verlag Chemie, Weinheim 1968

32) M. Hargittai und I. Hargittai, The Molecular Geometries of Coordination Compounds in the Vapour Phase, Elsevier, Amsterdam, und Akadémiai Kiadó, Budapest, 1977

33) G. Wörner, Diplomarbeit, Tübingen 1977

34) M. Hargittai und I. Hargittai, Jour. Mol. Struct., 39, 225 (1977)

35) A. Haaland, Topics in Current Chemistry, 51, 1 (1975)

36) M. Hargittai und I. Hargittai, Jour. Mol. Struct., 24, 27 (1975)

37) J.C. Slater, J. Chem. Phys., 41, 3199 (1964)

38) R. J. Gillespie, Molecular Geometry, Van Nostrand, London, 1972

Lebenslauf

Am 26. Februar 1950 wurde ich als Sohn des Notars Otto Käß und seiner Frau Erika, geborene König, in Besigheim geboren. Von 1956 bis 1960 besuchte ich die Grundschule in Besigheim, anschließend das dortige Progymnasium. Nach dem Umzug meiner Eltern war ich von 1961 bis 1968 am Gymnasium in Spaichingen und legte dort das Abitur ab. Im Wintersemester 1968/69 begann ich das Studium der Physik an der Universität Tübingen und erhielt im Frühjahr 1976 das Diplom.
Von Mai 1976 bis 1978 fertigte ich bei Prof. Dr. H. Oberhammer am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Tübingen eine Dissertation über das Thema "Bestimmung der Molekülstruktur von $(CH_3)_3Ga{\cdot}N(CH_3)_3$, $(CH_3)_3Ga{\cdot}P(CH_3)_3$ und $(CH_3)_3Ga{\cdot}O(CH_3)_2$ mit Hilfe der Elektronenbeugung an Gasen " an.
Meine akademischen Lehrer waren die Professoren Dr. M. Baumann, Dr. H. Dachs, Dr. K.H. Gaukler, Dr. C. Jönsson, Dr. E. Kasper, Dr. H. Krüger, Dr. G. Mack, Dr. G. Möllenstedt, Dr. H. Oberhammer, Dr. W. Rüdorff, Dr. R. Schief, Dr. E. Schmid, Dr. R. Speidel, Dr. H. Stumpf, Dr. H. Wieland, Dr. K. Wildermuth, Dr. H. W. Wittern und Dr. W. Zeil.